

Sur
l'obtention
de

DÉRIVÉS
HYDROXYLÉS
ALLYLIQUES

des CHAINES GRASSES MONOINSATURÉES

III. — OXYDATION PAR L'ACÉTATE MERCURIQUE *

Arlette TUBUL, Eugène UCCIANI
et Maurice NAUDET

Laboratoire de Chimie des Corps Gras
Département de Chimie Organique
Faculté des Sciences - Marseille

RESUME**

De l'oléate de méthyle a été oxydé par l'acétate mercurique au sein de solvants variés en vue de préparer des acides hydroxy insaturés allyliques. Les conditions opératoires optimales ont été recherchées et la composition des mélanges réactionnels déterminée.

Dans le cadre de l'étude que nous poursuivons depuis plusieurs années déjà sur l'introduction d'une fonction hydroxylée en α de la liaison éthylénique d'une chaîne grasse monoinsaturée (1, 2, 3, 4), nous avons été amenés à étudier l'action de l'acétate mercurique.

Ce réactif, comme les acétates de Tl^{III} , Pb^{IV} et Pb^{II} peut réagir de diverses manières avec les oléfines. En milieu alcoolique on sait que l'acétate mercurique s'additionne sur les oléfines (oxymercuration) pour donner des

composés du type $R - CH - \overset{OR''}{\underset{HgOAc}{|}}{CH} - R'$ qui sont

relativement peu stables et par saponification régénèrent l'oléfine de départ. Les dérivés correspondant aux divers acides gras insaturés et à leurs esters méthyliques sont bien connus (5, 6, 7) et ont reçu de nombreuses applications en chimie analytique, en particulier en chromatographie en phase liquide (8, 9). On sait également que dans les cas des oléfines courtes les sels mercuriques en milieu aqueux agissent comme des agents d'oxydation conduisant à la formation d'aldéhydes et de cétones (10).

Un autre aspect des multiples possibilités d'emploi de l'acétate mercurique a retenu tout particulièrement notre attention : c'est son utilisation au sein de l'acide acétique bouillant. En effet, après divers autres auteurs, Rappoport et coll. (11) ont récemment montré que dans ces conditions l'acétate mercurique attaque sélectivement les carbones en α des liaisons éthyléniques et engendre la formation d'acétates allyliques. Toyama et Takaoka (12) appliquèrent cette réaction à l'oléate de méthyle, mais limitèrent leur étude à la caractérisation des alcools éthyléniques formés. Ce travail laissant dans l'ombre

(*) Ce travail a été réalisé grâce à une subvention accordée à notre laboratoire par le service de recherche du Département de l'Agriculture des Etats-Unis d'Amérique que nous sommes heureux de remercier ici.

(**) Summary p. 3, Zusammenfassung s. 4, Resumen p. 4.

de nombreux points intéressants, il nous a paru nécessaire de le reprendre dans son ensemble. Les résultats auxquels nous sommes parvenus sont rapportés dans le présent mémoire. Le mécanisme d'action de l'acétate mercurique sera discuté par ailleurs (13).

I — ETUDE DE LA REACTION

1) Essai préliminaire

Dans un essai préliminaire nous avons suivi le mode opératoire indiqué par Toyama et Takaoka (12) :

« A une solution d'oléate de méthyle dans l'acide acétique, on ajoute une quantité équimoléculaire d'acétate mercurique puis on chauffe pendant 10 heures au reflux sous agitation ».

L'acétate mercurique peu soluble à froid, se dissout rapidement à chaud. La solution reste limpide quelques minutes puis un précipité de plus en plus abondant apparaît. Ce précipité d'abord blanc, devient grisâtre, puis disparaît tandis que du mercure métallique se dépose.

Après refroidissement et séparation du mercure, la phase grasse est récupérée de la solution acétique par les procédés habituels, puis analysée (essai 1 du tableau I). Elle ne contient pratiquement pas de mercure, a une insaturation notable et renferme de nombreux groupements acétyles. Les spectres infrarouges et ultra-

violet indiquent que l'insaturation résulte à la fois de la présence de doubles liaisons isolées, principalement *trans*, et de celle de systèmes conjugués, principalement des diènes. Aucune fonction carbonyle n'est décelable. Par saponification les chaînons acétyles sont quantitativement remplacés par des groupements hydroxyles. Toutes ces fonctions sont allyliques. En effet une déshydratation spécifique et quantitative les fait disparaître en totalité, tandis qu'apparaissent de nombreux systèmes conjugués, principalement des diènes.

Il est logique de penser, en fonction de l'expérience acquise dans nos travaux antérieurs, que les systèmes conjugués présents dans le produit brut sont des artefacts provenant de la pyrolyse des acétates allyliques par suite de conditions opératoires trop brutales (3).

L'action de l'acétate mercurique sur l'oléate de méthyle est donc une réaction extrêmement spécifique qui conduit exclusivement à la formation d'acétates allyliques, ceux-ci étant à plus de 90 % des monoacétates. Compte tenu des phénomènes de dégradation, le rendement d'hydroxylation est très satisfaisant puisqu'il dépasse 60 %.

2) Recherche de conditions opératoires optimales.

La pyrolyse des acétates allyliques peut résulter soit d'une durée excessive de traitement, soit d'une température de réaction trop élevée, soit des deux causes en même temps.

TABLEAU I

Recherche des conditions opératoires d'oxydation de l'oléate de méthyle par l'acétate mercurique
(rapport molaire des réactifs: 1 — acide acétique :
5 cm³/g d'oléate de méthyle)

essais n°	température (°C)	durée (h)	Caractéristiques analytiques							rendement d'hydroxylation (moles %) (**)
			produit brut				produit saponifié	produit saponifié et déshydraté		
			IJ	acétyles (*)	E _{1cm} ^{1%}			IOH	E _{1cm} ^{1%}	
					à 232 mμ	à 268 mμ	à 232 mμ		à 268 mμ	
1	120	10	78,5	73,5	162	32	83,5	560	39	61,9
2	120	4	80,5	69,5	115	13	79,5	500	22	53,8
3	120	14	79,5	80,6	175	18	85,0	552	46	61,8
4	100	14	76,5	112,5	60	~ 0	124,0	583	38	64,2
5	90	14	74,0	114,0	~ 0	~ 0	133,0	600	42	66,3
6	70	14	74,0	112,5	~ 0	~ 0	128,0	588	45	65,2
7	40	14	35,9	150,0	~ 0	~ 0	10,8	51	~ 0	5,4

(*) (milligroupements acétyles/g de produit) x 56.

(**) Rt = nombre de moles d'oléate de méthyle oxydées pour 100 moles mises en jeu (calculé à partir des absorptions UV, compte tenu des pertes en poids).

La durée de réaction (essais 2 et 3) n'a pas d'influence sensible sur le phénomène de pyrolyse. Il convient de noter immédiatement que la réaction paraît très lente et que le rendement d'hydroxylation est plus faible lorsque le temps de chauffage est court.

La diminution de la température (essais 4 et 5) permet de faire décroître et même disparaître totalement la pyrolyse des acétates allyliques. Toutefois, cette diminution doit être aussi limitée que possible, car sinon le rendement d'hydroxylation est diminué (essai 6) ou même la réaction peut ne plus avoir lieu (essai 7).

3) Etude de la réaction dans l'acide acétique.

La température de 90° paraît optimale. En étudiant à nouveau l'influence de la durée de chauffage à cette température (essais 8, 5, 9, 10 du Tableau II), on retrouve le phénomène déjà constaté : la réaction est de plus en plus lente et son rendement qui est de l'ordre de 27,0 % après 4 heures croît jusqu'à 66,3 % après 14 heures pour n'atteindre 74,8 % qu'après 50 heures de chauffage. Il faut remarquer qu'un début de pyrolyse est alors décelable.

être accru par l'augmentation de la proportion d'acétate mercurique. Les essais 11 à 13 montrent qu'en réalité il n'en est rien et qu'au sein de l'acide acétique le taux d'hydroxylation n'est pas affecté par l'emploi d'un excès d'acétate mercurique.

Un dernier point doit être souligné : c'est l'importance de la stéréoisomérie du substrat sur le rendement de la réaction ; le remplacement de l'oléate de méthyle (isomère *cis*) par l'oléate de méthyle (isomère *trans*) (essai 14) réduit le taux d'hydroxylation d'environ 7 % après 14 h à 90°.

4) Influence de la nature du solvant.

Nous n'avons pu trouver dans la littérature d'exemples d'acétylation allylique par l'acétate mercurique dans des solvants autres que l'acide acétique. Les renseignements utiles que nous avons pu déduire par ailleurs de l'étude de l'influence du solvant (3) nous ont incités ici encore à tenter des essais dans ce sens. Leurs résultats sont reproduits dans le Tableau III.

Les produits bruts obtenus dans le tétrachlorure de

TABLEAU II

Oxydation de l'oléate de méthyle par l'acétate mercurique dans l'acide acétique (90°C - 5 cm³ de solvant/g d'oléate de méthyle)

Essais n°	moles d'acétate mercurique / mole d'oléate de méthyle	durée (h)	Caractéristiques analytiques					rendement d'hydroxylation (moles %) (**)
			produit brut		produit saponifié	produit saponifié déshydraté		
			IJ	acétyles (*)	IOH	E _{1cm} ^{1%} à 232mμ : à 268mμ		
8	1	4	46,4	157,0	53,2	244	16	27,1
5	1	14	74,0	114,0	133,0	600	42	66,3
9	1	24	75,0	115,0	133,5	615	41	68,1
10	1	50	75,5	116,5	134,5	680	45	74,8
11	1,25	14	73,5	109,5	126,0	600	27	65,8
12	1,50	14	73,0	116,5	131,5	614	23	66,8
13	2	14	74,5	115,0	130,0	596	36	65,3
14 (***)	1	14	71,0	120,0	115,0	550	20	59,2

(*) (milligroupements acétyles/g de produit) x 56.

(**) Rt = nombre de moles d'oléate de méthyle oxydées pour 100 moles mises en jeu.

(***) élaïdate de méthyle.

Les variations de rendement en fonction du temps semblent indiquer que l'on se trouve en présence d'une réaction limitée. S'il en était ainsi, le rendement d'hydroxylation devrait, toutes choses égales par ailleurs,

carbone et le benzène (essais 15 et 16) renferment beaucoup de mercure combiné et de nombreux groupements acétyles ; par saponification ils perdent l'un et les autres tandis qu'apparaissent quelques fonctions hydroxyles

TABLEAU III

Influence de la nature du solvant sur l'oxydation de l'oléate de méthyle par l'acétate mercurique (90°C - 14 h - rapport molaire des réactifs : 1 - 5 cm³ de solvant/g. d'oléate de méthyle)

Es- sais n°	solvant	Caractéristiques analytiques						rendement d'hydro- xylation (moles %) (**)
		produit brut			produit saponifié	produit saponifié et déshydraté		
		IJ	acétyles (*)	Hg (g/100g)	IOH	E _{1cm} ^{1%} à 232mμ : à 268 mμ		
15	tétrachlorure de carbone	28,0	161,0	25,5	24,5	135	15	16,3
16	benzène	28,0	157,0	23,8	27,0	149	15	17,1
17	benzène- acide acétique 96/4	51,5	147,0	19,5	54,0	242	~ 0	24,9
18	benzène- acide acétique 60/40	71,5	117,0	8,0	92,5	376	51	44,5
5	acide acétique	74,0	114,0	1,5	133,0	600	42	66,3
19	dioxane ^{iv}	72,5	83,5	4,3	88,5	440	28	48,4

(*) (milligroupements acétyles/g. de produit) x 56.

(**) Rt = nombre de moles d'oléate de méthyle oxydées pour 100 moles mises en jeu.

déshydratables en systèmes diènes conjugués. Le taux d'hydroxylation après 14 h est faible mais il est probable qu'en prolongeant très longtemps le chauffage, celui-ci pourrait être amélioré.

L'adjonction au benzène de quantités plus ou moins importantes d'acide acétique (essais 17-18) contribue à diminuer plus ou moins la teneur en mercure (et en chaînes acétyles) du produit brut, tandis qu'augmente par saponification la teneur en hydroxyles allyliques.

La réaction conduite dans le dioxanne (essai 19) mérite une attention particulière. En effet, la quantité de mercure organique restant après 14 h de réaction est très faible, de même ordre de grandeur que celle trouvée après réaction dans l'acide acétique. Le taux d'hydroxylation après saponification est élevé, mais ne correspond cependant qu'à un rendement réactionnel de l'ordre de 50 %.

Notons de plus que le précipité blanc qui se forme en début de réaction et qui en présence d'acide acétique (essais 5, 17, 18) se transforme en mercure métallique reste inchangé lorsque la réaction est conduite au sein d'un solvant non réactif (benzène, tétrachlorure et surtout dioxanne). Ce précipité blanc, qu'il ait été formé

aussi bien au sein des solvants non réactifs que de l'acide acétique, a été isolé et étudié. Il s'agit d'acétate mercurieux*.

5) Etude de la réaction dans le dioxanne.

Lorsque la réaction d'oxydation conduite dans le dioxanne est arrêtée après un temps relativement court (4 h par exemple) (essai 20), on constate que la proportion de mercure organique est élevée et que le rendement d'hydroxylation est bas. Ce résultat est analogue à celui trouvé dans l'acide acétique. Lorsqu'on prolonge bien au-delà de 14 h la réaction, la quantité de mercure organique décroît faiblement mais le taux d'hydroxylation ne croît pas de façon sensible et en tous cas ne dépasse pas 50 % (essai 21).

L'emploi d'un excès de réactif conduit à des résultats très intéressants. En effet lorsque l'on met en jeu deux moles d'acétate mercurique par chaîne grasse (essai 22), après 14 h deux faits importants sont à noter : a) la quantité de mercure organique est élevée ; b) le taux d'hydroxylation est significativement supérieur à 50 % (essai 22). En prolongeant la durée de traitement (essai 23), on constate que la quantité de mercure organique diminue et que le taux d'hydroxylation augmente pour approcher après 50 h de 80 %.

(*) Et non d'un complexe organomercurique comme le pensent Toyama et Takaoaka.

TABLEAU IV

Oxydation de l'oléate de méthyle par l'acétate mercurique
dans le dioxanne
(5 cm³ de solvant/g. d'oléate de méthyle)
— 90°C —

Essais n°	moles d'acétate mercurique/ mole d'oléate de méthyle	durée (h)	Caractéristiques analytiques						rendement d'hydro- xylation (**)
			produit brut			produit saponifié	produit saponifié et déshydraté		
			IJ	acétyle (*)	Hg (g/100g)		IOH	E _{1%} ^{1cm}	
20	1	4	38,5	127,0	24,0	36,0	189	18	21,5
19	1	14	72,5	83,5	4,3	88,5	440	28	48,4
21	1	50	73,8	85,4	~0	91,5	462	30	51,0
22	2	14	47,5	148,0	11,8	97,5	480	40	54,6
23	2	50	67,0	123,0	2,8	140,5	698	49	77,5
24 (***)	1	14	69,5	88,0	6,9	72,5	325	32	37,4

(*) (milligrupements acétyles/g. de produit) x 56.

(**) Rt = nombre de moles d'oléate de méthyle oxydées pour 100 moles mises en jeu.

(***) élaïdate de méthyle.

Ici encore (essai 24), le remplacement de l'oléate de méthyle par l'élaïdate de méthyle a pour conséquence une diminution de la vitesse de réaction.

6) Etude des produits d'oxydation.

Les phases grasses obtenues après 14 h de réaction entre des quantités équimoléculaires d'oléate de méthyle et d'acétate mercurique aussi bien dans l'acide acétique que dans le dioxanne ont été étudiées en vue de déterminer la structure exacte des produits formés.

Les produits bruts ont d'abord été saponifiés. Une fraction d'entre eux préalablement déshydratée puis reméthylée a été étudiée par chromatographie en phase gazeuse (sur DEGS) : quelle que soit la provenance des produits étudiés et leur taux d'hydroxylation, seuls sont présents sur les chromatogrammes les pics relatifs à l'octadécénoate de méthyle et aux deux isomères *cis-trans* et *trans-trans* de l'octadécadiénoate de méthyle conjugué. Les chaînes triéniques décelables à l'état de trace par spectrophotométrie UV n'ont pu être caractérisées par C.P.V.

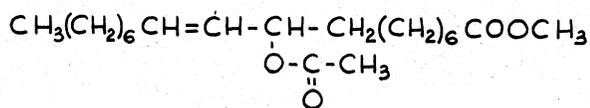
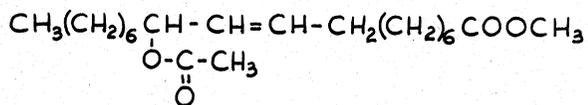
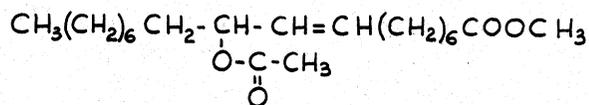
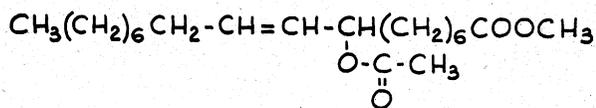
Une autre fraction des acides obtenus par saponification a été fractionnée par cristallisation en solvant à basse température. La fraction hydroxylée est la moins

soluble dans l'hexane et peut être purifiée par recristallisation. Elle est obtenue avec un rendement de 55 à 60 % et une pureté supérieure à 96,5 %. C'est un solide blanc fondant à 34° C, son indice d'hydroxyle est égal à 182 (théorie pour l'acide monohydroxylé : 188) ; son phényluréthane fond à 206° C.

Ces acide-alcools sont ensuite déshydratés. Les acides conjugués obtenus ont dans l'ultraviolet les absorptions spécifiques suivantes :

à 232 mμ	E	1 %	890
		1 cm	
à 268 mμ	E	1 %	32
		1 cm	

Ces mêmes acides déshydratés sont enfin oxydés selon la méthode de von Rudloff (14) et le mélange de mono- et de diacides analysé par C.P.V. (sur APEG), après méthylation (15). Sur les chromatogrammes, 6 pics seulement sont présents : 3 sont attribuables aux monoacides à 7, 8 et 9 atomes de carbone et 3 aux diacides de même longueur de chaîne. Dans chaque groupe, les rapports molaires sont 1/2/1. Ceci permet de conclure que les acides hydroxylés obtenus par saponification dérivent des 4 acétyloctadécénoates de méthyle isomères, présents en proportions équimoléculaires.



L'examen spectrographique infrarouge des acides hydroxylés révèle la présence d'une très forte bande à 965 cm^{-1} . La double liaison des acétates formés est donc *trans*.

La fraction non hydroxylée a été isolée des produits saponifiés, puis dégradée par le mélange periodate-permanganate. Sur les chromatogrammes des produits de coupure seuls les pics correspondant aux mono- et diacides en C9 sont présents. La double liaison des chaînes non hydroxylées n'a donc pas migré le long de la chaîne.

Une forte absorption à 967 cm^{-1} ayant été notée dans un spectre IR qualitatif, une détermination quantitative de liaison *trans* a été faite (16). Elle a indiqué qu'au moins 85 % des chaînes non hydroxylées avaient subi une stéréoisomérisation.

7) Déroulement de la réaction.

D'une étude cinétique complète reportée en détail par ailleurs (13), il est aisé de montrer que l'oxydation de l'oléate de méthyle par l'acétate mercurique résulte, quel que soit le solvant, de deux réactions successives :

— un complexe organomercurique est tout d'abord formé. La vitesse de formation de ce complexe est fonction à la fois de la température et de la polarité du solvant. Cette formation est toujours rapide à 90°C . Ce complexe a pu être isolé et sa structure déterminée. Il correspond à une association équimoléculaire entre l'oléate de méthyle et l'acétate mercurique ;

— une forme active du complexe, vraisemblablement un dimère, se décompose ensuite spontanément en libérant des quantités équimolaires d'acétate mercurique,

d'acide acétique, d'acétate allylique et d'élaïdate de méthyle. La vitesse de décomposition est surtout influencée par la polarité du solvant.

Les faits observés peuvent par suite aisément s'expliquer. Dans les solvants tels que le benzène et le CCl_4 , le complexe se forme mais ne se décompose pratiquement pas. Dans le dioxanne, il se forme et se décompose aisément ; avec des proportions équimolaires, le rendement ne peut dépasser 50 %. L'emploi d'un excès d'acétate mercurique permet d'augmenter ce rendement, mais le réactif en excès ne peut entrer en jeu qu'à partir du moment où des chaînes non hydroxylées sont libérées dans le milieu.

En présence d'acide acétique, la formation et la décomposition du complexe sont aussi très aisées, mais un phénomène supplémentaire intervient ; en présence d'un excès d'acide acétique, l'acétate mercurique subit une dismutation qui le transforme en mercure métallique et en acétate mercurique : $2\text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg}^{++} + \text{Hg}^0$. Le réactif ainsi régénéré peut entrer en jeu à son tour. L'emploi d'un excès de réactif n'est donc pas utile, le facteur limitant étant la concentration en chaînes insaturées non incluses dans le complexe.

CONCLUSION.

L'acétate mercurique se révèle donc en dépit de la durée parfois très grande des réactions comme un excellent réactif d'oxydation allylique.

Très spécifique puisqu'il ne forme pas de sous-produits gras, et que les acétates allyliques formés sont presque uniquement les monoacétates, il permet d'atteindre des rendements d'oxydation supérieurs à 75 %.

II. — PARTIE EXPERIMENTALE.

1) Oxydations par l'acétate mercurique.

Le protocole opératoire général suivant a été adopté : dans un erlen de 50 cm^3 rodé on place 5 g (0,0169 mole) d'ester à oxyder en solution dans 25 cm^3 de solvant. La quantité requise d'acétate mercurique préalablement séché et broyé est ajoutée à la solution. L'erlen muni d'un condenseur à air et d'un barreau aimanté est plongé dans un bain d'huile porté à la température choisie grâce à un agitateur magnétique chauffant régulé. Après le temps fixé, l'erlen est rapidement refroidi. L'insoluble (mercure ou acétate mercurique) est séparé par filtration, rincé, séché et pesé. Le filtrat peut être traité de deux façons selon le solvant employé : si le solvant est soluble dans l'eau, la solution est diluée à l'eau et la phase grasse rassemblée dans l'éther de pétrole, lavée et séchée. Si par contre le solvant n'est pas soluble dans l'eau, la solution est lavée puis séchée telle quelle.

Le produit d'oxydation brut est ensuite séparé en deux parties : la première sert aux déterminations courantes (indice d'iode, teneur en groupements acétyles, mercure combiné), la deuxième est saponifiée par KOH alcool 2N (pour y doser les fonctions alcools) puis déshydratée par l'acide p. toluène sulfonique dans le benzène selon (17, 3) pour l'examen UV, IR, et la chromatographie gazeuse.

2) Fractionnement des produits d'oxydation.

Le produit de la réaction entre l'oléate de méthyle et l'acétate mercurique est saponifié par KOH alcool 2N. Les acide-alcools libérés par HCl aqueux 3N sont rapidement séchés et évaporés, puis cristallisés trois fois de l'hexane (10 cm³/g), à - 30° pendant une nuit. Dès évaporation du solvant, les acide-alcools doivent être conservés à basse température de façon à limiter la formation d'estolides.

Les acides gras solubles à - 30° dans l'hexane sont chromatographiés sur polyéthylène selon (18) de façon à les débarrasser des termes hydroxylés. Cette technique de séparation donne des résultats quantitatifs, elle a d'ailleurs été employée avec succès pour des produits identiques (3).

3) Techniques analytiques.

Les déterminations chimiques et physiques courantes en Lipochimie ont été effectuées dans les conditions déjà décrites (2,3) et habituellement utilisées dans ce laboratoire.

Le mercure combiné est dosé par SCNK selon Volhard après oxydation permanganique du composé organomercurique (19).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Naudet, A. Peretz et E. Ucciani, *Bull. Soc. Chim.*, p. 1858 (1964).
- (2) M. Naudet, E. Ucciani et A. Peretz, *Rev. Franç. Corps Gras*, 11, 247 (1964).
- (3) A. Tubul-Peretz, M. Naudet et E. Ucciani, *Rev. Franç. Corps Gras*, 13, 155 (1966).
- (4) A. Tubul-Peretz, E. Ucciani et M. Naudet, *Bull. Soc. Chim.*, p. 2331 (1966).
- (5) R.T. O'Connor et G.F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 256 (1946).
- (6) E.M. Stearns, H.B. White et F.W. Quackenbush, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 39, 61 (1962).
- (7) H.B. White et F.W. Quackenbush, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 39, 517 (1962).
- (8) Y. Inouye, N. Noda et O. Hirayama, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 32, 132 (1955).
- (9) E. Jantzen et H. Andreas, *Chem. Ber.* 92, 1427 (1959).
- (10) J.C. Strini, Thèse Sciences, Marseille (1965).
- (11) Z. Rappoport, P.D. Sleezer, S. Winstein et W.C. Young, *Tetrahedron Letters*, 3719 (1965).
- (12) Y. Toyama et K. Takaoka, *Fette u. Seifen*, 66, 988 (1964).
- (13) A. Tubul, E. Ucciani et M. Naudet, *Bull. Soc. Chim.* (1967) sous presse.
- (14) R.U. Lemieux et E. von Rudloff, *Can. J. Chem.*, 33, 1701 (1955).
- (15) E. Ucciani, J. Pasero et M. Naudet, *Bull. Soc. Chim.*, p. 1209 (1962).
- (16) E. Ucciani, J. Chouteau et M. Naudet, *Bull. Soc. Chim.*, p. 1511 (1960).
- (17) E.F. Jenner et C.A. Grob, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1936 (1953).
- (18) M. Naudet, A. Check el Kar, S. Biasini et J. Pasero, *Rev. Franç. Corps Gras*, 12, 455 (1965).
- (19) K.F. Sporex, *Analyst*, 81, 474 (1956).